

偏極 Xe 原子の NMR 信号は非常に大きく、また、一昨年発表したように他の核種の信号を増大させることができる。このように偏極 Xe 原子を活用するためには、偏極率を上げること、時間あたりの生成量を増やすことが大切である。さらに、生成した偏極 Xe 原子を保存できると便利である。確立した保存法として、1 mT 以上の磁場で気体としてガスパックに入れる、100 mT 以上で冷却し固体にする、などがある。ここでは、偏極 Xe 原子を溶液に保存する手法の可能性を探る。保存性能として Xe 原子の溶解度とスピン緩和時間に注目し、エタノール- $h_6$  とエタノール- $d_6$  を比較した。具体的には、偏極 Xe 原子をエタノールに溶かし、溶液中の信号強度や化学シフト、核スピン緩和を測定した。実用に耐えうる保存溶液としてはエタノール- $d_6$  より緩和時間の長い溶媒を見つける必要があるが、そのような溶媒では Xe 原子どうしの磁気双極子相互作用が主な緩和要因になると予想される。その影響を極小にするためには、Xe 原子を一様分布させた方がよい。そこで、広い温度・粘性率の範囲で Xe 原子の溶解過程を画像化し観測した。

実験では、図 1 に示す装置で  $^{129}\text{Xe}$  原子の核スピンを偏極した。エタノールが入った試料容器に、混合ガスのまま偏極 Xe 原子を導入し NMR 信号を観測する。Xe ガス 100% で測定する場合は、He,  $\text{N}_2$  ガスを除き固体 Xe にしたのち気化させて使用する。試料容器には  $B_0 = 5.4 \text{ mT}$  の外部磁場を印加し、冷室素ガスを吹きつけ、温度を 160 - 300 K の範囲で制御する。図 1(a) に示す容器では化学シフト、図 1(b) の容器でスピン緩和時間、図 1(c) の容器で液体の上方からガスを吹きつけ溶解過程を観測した。特に図 1(b) の容器で注意

した点は、スピン緩和時間内に Xe 原子が液相と気相を行き来しないよう、気液境界面を観測領域からはずし、その面積を小さくし、さらに、境界付近の溶液が観測領域に入り込まないように絞りを作ったことである。

実験の結果、エタノール- $h_6$  とエタノール- $d_6$  に溶かした  $^{129}\text{Xe}$  原子の核スピン緩和時間の温度依存性は、H と D のそれぞれの磁気モーメントの自乗の比とよく一致した。これは、図 1(b) の容器により気相との原子交換による測定誤差を小さくすることができたこと、我々の観測した温度範囲ではエタノール中の  $^{129}\text{Xe}$

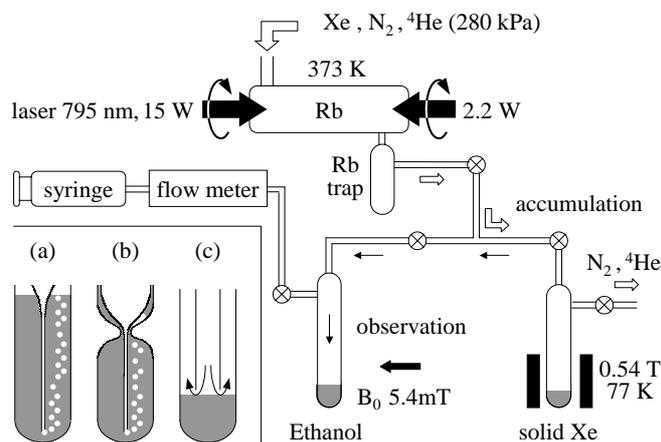


図 1: 2 台の半導体レーザー光を励起容器の両側から照射し、スピン交換光ポンピングにより Xe 原子の核スピンを偏極する。温度を 100 K にした励起容器に、自然同位体比の Xe, He,  $\text{N}_2$  混合ガスを送る。Xe 原子の核スピン偏極率は約 4% である。外部磁場は 5.4 mT で、共鳴周波数と励起パルス面積は、それぞれ 230 kHz,  $19^\circ$  (H)、64 kHz,  $4^\circ$  または  $3^\circ$  ( $^{129}\text{Xe}$ )、35 kHz,  $60^\circ$  (D) である。

原子のスピン緩和の主要因が  $^{129}\text{Xe-H}$ ,  $^{129}\text{Xe-D}$  の双極子相互作用 ( $\propto \gamma_I^2 \eta / T$ ,  $I=\text{H or D}$ ) であることを示している。ただし、エタノール- $d_6$  溶液中では、室温付近で粘性率  $\eta$  が小さくなり緩和時間が長くなるので、相対的に壁でのスピン緩和 (緩和時間  $\sim 600$  s) が顕著になる。これは、長期間エタノール- $d_6$  を満たした容器でも同様である。以上より、核磁気モーメントの小さく粘性率の大きな溶媒であれば、より長時間の保存が可能であることが予想される。エタノール- $d_6$  のままでも実用的には、壁の影響を減らすため容器を大きくし、液面が気相に解放されるようにすればよい。気体と接しているので Xe 原子が交換される効果もあり、飽和溶液にしたのち観測を 1000 秒以上続けられる。

次に、溶媒ごとに偏極 Xe 原子を蓄える性能を比較できるように、我々は性能指数 (FOM) を、

$$\text{FOM}(T) \equiv \tau(T, A_0) = \frac{1}{\rho_{\text{Xe}}(T)} \ln \left( \frac{A(T)}{A_0} \right), \quad (1)$$

のように定義した。ここで、 $\rho_{\text{Xe}}(T)$  は Xe 原子の溶液中における核スピン緩和レート、 $A(T)$  は溶液中の Xe 原子の信号強度、 $A_0$  は溶液と接している気体 Xe 原子の信号強度である。この指数によって、偏極 Xe 原子の飽和溶液を偏極装置から切り離れたのち、継続して信号の観測が可能な時間を比較できる。図 2 は、観測値を式 (1) に代入して得られた、エタノールの FOM の温度依存性である。エタノール- $h_6$  の室温付近の最大値に比べ、エタノール- $d_6$  では 255 K で最大になり、重水素化によって保存性能が約 7 倍になっていることがわかる。これは、低温ほど Xe 原子の溶解度が増すのに対し、粘性率が大きくなっても  $^{129}\text{Xe-D}$  の磁気双極子相互作用が比較的小さい値を保っているからである。

これまででは、Xe 原子と溶媒分子との磁気双極子相互作用だけを議論してきた。しかし、溶液中の緩和機構として磁気双極子相互作用以外に、スピン - 回転相互作用 ( $\propto T/\eta$ ) や化学シフト異方性 ( $\propto B_0^2 \eta / T$ ) が存在する。今後、スピン緩和時間の温度依存性に加え磁場依存性も測定し、偏極 Xe 原子を保存するために最適な溶媒や温度・磁場条件を探っていく予定である。

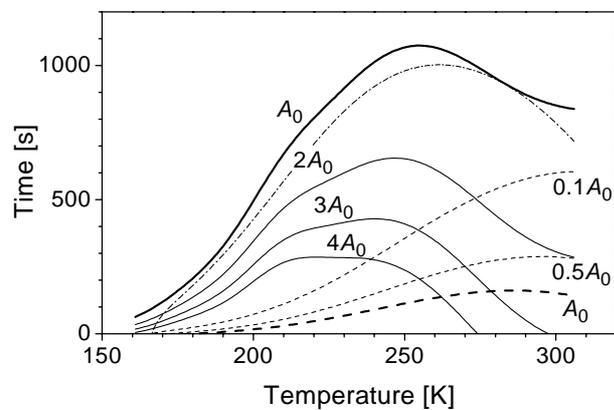


図 2: 偏極 Xe 原子を蓄える性能を表わす指数 (FOM) の温度依存性。溶媒は、エタノール- $d_6$  (実線) とエタノール- $h_6$  (破線) である。曲線上の記号は、参照する気体 Xe 原子の信号強度を表わす。エタノール- $d_6$  の FOM をエタノール- $h_6$  の FOM などから計算した曲線 (1 点鎖線) は、太実線で表わす観測値とよく一致している。

## 参考文献

1. K. Ishikawa, H. Imai, and Y. Takagi, J. Chem. Phys. **120**, 7602-7606 (2004), "Magnetic resonance imaging of spin-polarization transfer of polarized Xe atoms dissolving into ethanol".